

ISSN 0869-7698

ВЕСТНИК

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ  
НАУК

5  
2010

УДК 538.69:539.124

А.М.ЗИАТДИНОВ

## Спины носителей тока – зонды физико-химических превращений в проводниках: графит и его интеркалированные соединения

*Продемонстрированы возможности метода спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) для изучения физических и химических превращений в проводниках на примере результатов подобных исследований графита и интеркалированных соединений графита (ИСГ). Детально рассмотрены следующие вопросы: спины электронов проводимости как зонды магнитных свойств фронта химической реакции в графите; особенности температурной зависимости ширины сигнала СРЭП как источник информации о каналах спиновой релаксации носителей тока, появляющихся при физических и химических превращениях в подсистеме интеркалата; контроль интенсивности сигнала СРЭП как метод изучения изменений химического потенциала при физических и химических превращениях в графите и его интеркалированных соединениях; определение из данных СРЭП происхождения и значения межслоевой электропроводности в ИСГ.*

*Ключевые слова:* графит, интеркалированные соединения графита, спиновый резонанс на электронах проводимости, фазовые переходы, химические реакции.

Spins of current carriers as probes of physical and chemical transformations in conductors: graphite and its intercalation compounds. A.M.ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*Features of the method of conduction electron spin resonance (CESR) for investigation of physical and chemical transformations in conductors are demonstrated using the example of such investigations with graphite and its intercalation compounds (GICs). The following issues are considered in detail: conduction electron spins as probes of magnetic properties of chemical reaction front in graphite; peculiarities of temperature dependence of CESR signal width as a source of information about current carrier spin relaxation channels appearing at physical and chemical transformations in intercalate subsystem; monitoring of CESR signal intensity as a method for study of chemical potential variations at physical and chemical transformations in graphite and its intercalation compounds; determination of origin and value of interlayer electrical conductivity in GICs from CESR signal data.*

*Key words:* graphite, graphite intercalation compounds, conduction electron spin resonance, phase transitions, chemical reactions.

Металлы являются одним из классических объектов, на которых принципиально возможно наблюдение эффекта парамагнитного резонансного поглощения, так как в них независимо от природы ионов, образующих остов кристаллической решетки, присутствует парамагнетизм электронов проводимости. Свойства спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) существенно отличаются от свойств спинового резонанса на неподвижных магнитных центрах в кристаллах, так как в СРЭП носители спинов не локализованы и подчиняются статистике Ферми–Дирака. За время, прошедшее с первого наблюдения явления электронного спинового резонанса на электронах проводимости [10], метод СРЭП стал одним из прямых и эффективных инструментов изучения свойств спиновой системы носителей тока и тонких деталей ее взаимодействия

ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00211-а) и ДВО РАН (проект № 09-1-П18-07).

с решеткой, в том числе изменений этих взаимодействий при физических и химических превращениях в проводнике.

На сегодняшний день наиболее развиты теория эффекта СРЭП и методика анализа сигнала СРЭП в однородных изотропных проводниках [16]. Многие же проводники имеют анизотропную проводимость. Работ по теории и методике анализа сигнала СРЭП в анизотропных проводниках единицы, и они бессистемны. Применение СРЭП-спектроскопии для изучения электронных спиновых систем проводников сдерживает также неразвитость ее теории и приложений для обширной группы низкоразмерных проводников, имеющих несколько подрешеток с разными электронными свойствами. Развитие СРЭП-спектроскопии в указанном направлении представляет особый интерес как для физики, так и для химии, поскольку для таких проводников характерны различные физико-химические превращения [8, 9].

Многочисленное семейство квазидвумерных проводников с богатым набором свойств образуют интеркалированные соединения графита (ИСГ), состоящие из чередующейся последовательности  $n$  гексагональных слоев углерода ( $n$  – индекс стадии ИСГ) и слоя «гостевых» атомов или молекул (интеркалата) [9]. В этих синтетических металлах электронные свойства слоев углерода и интеркалата существенно различаются. Им присущи различные физические и химические изменения. Из сказанного очевидно, что ИСГ являются перспективными объектами исследований, ориентированных на разработку теоретических и методических аспектов СРЭП-спектроскопии квазидвумерных проводников; изучение на этой основе взаимодействий электронных спиновых систем графита и его интеркалированных соединений с решеткой; выяснение причин их изменений при химических и физических превращениях.

#### СРЭП, кинетика и механизмы внедрения в графит молекул жидкой и газовой фаз интеркалата

Рассмотрим сначала результаты и анализ данных *in situ* исследований методом СРЭП внедрения в пластинки графита молекул  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{MoF}_5$ . Первые три и последнее вещество внедрялись, соответственно, из газовой фазы и расплава. При анализе экспериментальных данных акцент был сделан на выяснение причин изменений спектра СРЭП пластинки графита при внедрении в нее «гостевых» молекул и изучение на этой основе кинетики и механизмов интеркалирования графита.

Во всех опытах через некоторое время после контакта пластинки графита с интеркалатом («индукционный» период реакции) сигнал СРЭП графита начинает трансформироваться и убывать по интенсивности вплоть до полного исчезновения при неизменном значении  $g$ -фактора, которое при  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$  ( $\mathbf{B}_0$  – внешнее постоянное магнитное поле,  $\mathbf{c}$  – ось симметрии графита) равно  $g_c^g = 2,0047 \pm 0,0002$  (рис. 1). За исключением опытов с бромом в спектре одновременно возникает и растет по интенсивности новый сигнал резонанса с независящим от времени значением  $g$ -фактора, главные значения которого –  $g_c^+$  ( $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$ ) и  $g_a^+$  ( $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}$ ) – близки к  $g$ -фактору свободного электрона, и  $g_c^+ < g_a^+$  (см., например, рис. 1). В пластинках, ширина ( $l$ ) которых была значительно больше толщины скин-слоя ( $\delta_c^g$ ), определяемой проводимостью ( $\sigma_c^g$ ) графита вдоль оси  $\mathbf{c}$ , значение параметра асимметрии контура этого сигнала  $A_i/B_i$  ( $i = a, c$ ), равное  $\approx 1$  при первой его регистрации, достигает к концу внедрения «металлического» значения ( $> 2,55$ ). Указанный резонанс наблюдается на носителях тока интеркалированных областей пластинки графита, а изменения спектра СРЭП при внедрении в графит «гостевых» молекул обусловлены формированием в приповерхностных областях пластинки пленки ИСГ и последующим увеличением ее толщины.

Внедрение брома в межслоевое пространство графита приводит к увеличению электропроводности вдоль углеродных слоев и одновременно к исчезновению сигнала СРЭП

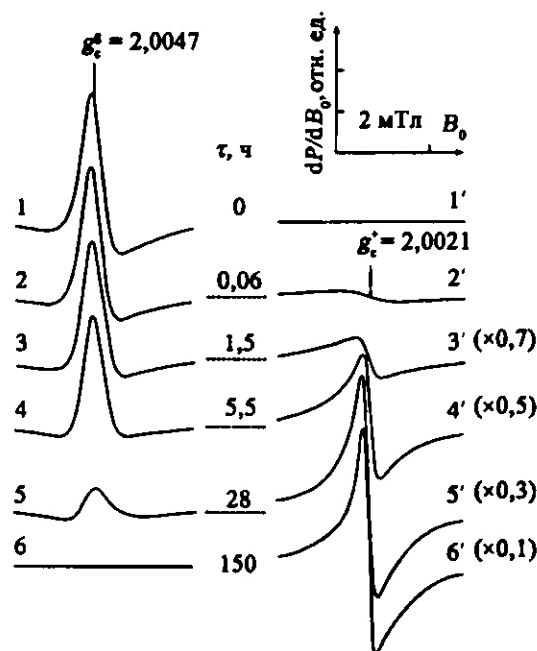


Рис. 1. Эволюция спектра СРЭП системы (графит +  $\text{SbF}_6$ ) при комнатной температуре в зависимости от времени экспонирования  $\tau$ . Сигналы с 1-го по 5-й (со 2'-го по 6'-й) принадлежат неинтеркалированным (интеркалированным) областям пластинки графита

ронов, локализованных на  $p_z$ -орбиталях атомов углерода, расположенных вблизи фронта внедрения. При столкновении носителей тока с искажениями углеродной сетки их спины с определенной вероятностью переворачиваются. Поэтому anomальное сужение (уширение) сигнала СРЭП интеркалированных (неинтеркалированных) областей пластинки графита, наблюдаемое в начале (перед встречей противоположных фронтов) внедрения (рис. 2), можно объяснить уменьшением (увеличением) частоты этих событий вследствие продвижения фронта реакции вглубь образца. Отсутствие аномалий в эволюции сигнала

от интеркалированных областей. Вместе эти два факта указывают на значительное увеличение скорости спиновой релаксации носителей тока в тех областях графита, куда проникает бром. Причиной этого может быть смешивание электронных орбиталей брома с волновыми функциями носителей тока.

Сохранение значений  $g$ -факторов носителей тока интеркалированных и неинтеркалированных областей пластинки графита в процессе внедрения в нее «гостевых» молекул указывает, что частота переходов носителей тока между ними существенно меньше рабочей частоты спектрометра. Наличие межфазного омического барьера, по-видимому, связано со значительными искажениями углеродной сетки в направлении через фронт внедрения. На это, в частности, указывает появление в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) системы графит- $\text{MoF}_5$  (по истечении «индукционного» периода реакции) сигнала от элект-

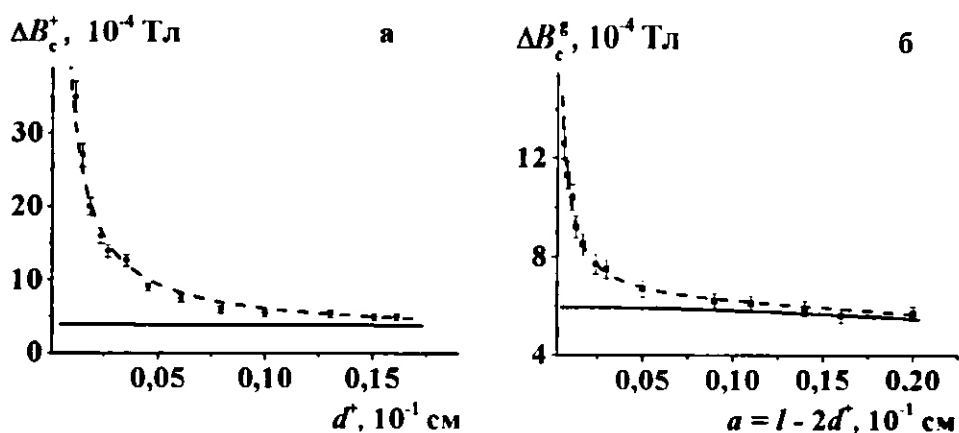


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) зависимости ширины сигнала СРЭП интеркалированных (а) и неинтеркалированных (б) пентафторидом сурьмы областей пластинки графита, соответственно, от их средних толщин  $d^{\pm}$  и  $a = 1 - 2d^{\pm}$  (кривые 1 и 2 вычислены, соответственно, с учетом и без учета изгибной спиновой релаксации носителей тока)

СРЭП графита на начальных этапах внедрения является аргументом в пользу того, что оно реализуется посредством диффузии доменов ИСГ (доменов Дюма-Эрольда [7]) со стороны граней образца, параллельных оси  $c$ , и зарождающихся в толщине образца меньшей, чем толщина скин-слоя, определяемая проводимостью вдоль слоев графита.

Значение константы двумерной диффузии молекул интеркалата в графит ( $D_{\text{ин}}$ ) можно оценить из соотношения  $D_{\text{ин}} = \Delta x^2 / 2\Delta\tau$ , где  $\Delta\tau$  – время с начала трансформации сигнала СРЭП пластинки графита с полушириной  $\Delta x = l/2 \approx \delta_c^*$  до его исчезновения. Используя это значение  $D_{\text{ин}}$ , зависимость ширины сигналов СРЭП графита и его интеркалированных областей от времени  $\tau$  с начала внедрения можно легко преобразовать в их зависимости от средних толщин соответствующих областей. Далее путем аппроксимации последних кривыми, вычисленными с помощью теоретического выражения формы резонансной линии в квазидвумерных проводниках [17, 18], можно оценить усредненную по возможным углам рассеяния импульса вероятность переворачивания спинов носителей тока графита и его интеркалированных областей для одного акта столкновения с искажениями решетки вблизи фронта внедрения. Анализ по вышеизложенной схеме соответствующих данных опытов по внедрению в графит молекул пентафторида сурьмы (рис. 2) показал, что они различаются в несколько раз. Искомая вероятность для столкновений носителей тока с искажениями решетки графита вблизи фронтов внедрения в него молекул  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SbF}_5$  и  $\text{HNO}_3$  оказалась, соответственно,  $\approx 3,1 \times 10^{-5}$ ,  $\approx 2 \times 10^{-5}$  и в интервале  $(1-10) \times 10^{-5}$ .

Обнаруженное различие в изменениях спектров СРЭП пластинок графита с защищенными и открытыми базовыми гранями в зависимости от времени их выдержки в парах интеркалата (рис. 3) указывает на существование механизма внедрения, эффективного только в областях, прилегающих к открытым базовым граням. Можно предположить, что он связан с электростатическим взаимодействием графита и адсорбированной на его базовых гранях пленки интеркалата, порождающим волну зарядовой плотности с волновым вектором, перпендикулярным слоям углерода, в положительные максимумы которой, совпадающие с галереями графита, и внедряются отрицательно заряженные фрагменты интеркалата. Механизмы внедрения, эффективные по всей толщине пластинки и только в ее приповерхностных областях, характеризуются различными «индукционными» периодами и формируют в графите соединения различных стадий.

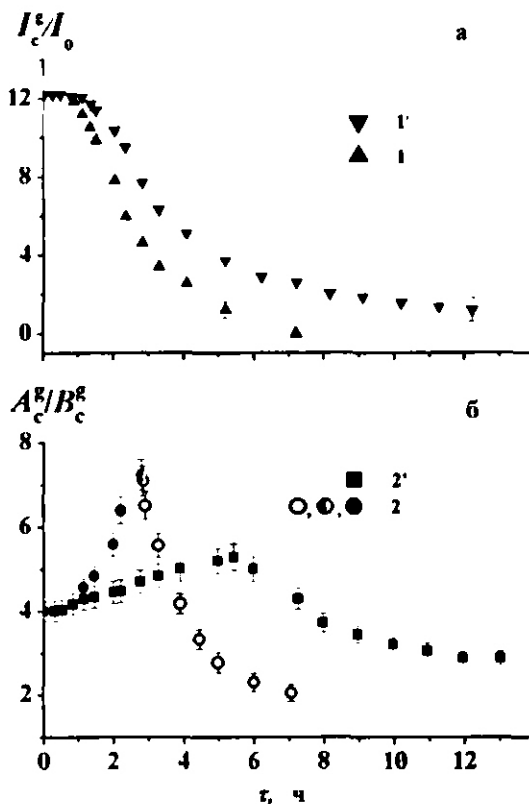


Рис. 3. Параметры контура сигнала СРЭП неинтеркалированных областей пластинок графита с защищенными (незащищенными) наружными базовыми гранями в зависимости от времени  $\tau$  их экспонирования в парах  $\text{HNO}_3$  при  $V_0$  с. Точки 1', 1 (а), 2', 2 (б) соответствуют значениям приведенной интенсивности ( $I_c^k/I_0$ ) и параметра асимметрии формы линии ( $A_c^k/B_c^k$ ) для сигнала СРЭП пластинки с защищенными (незащищенными) наружными базовыми гранями.  $I_0$  – интенсивность сигнала ЭПР в стандартном образце. Полые, полузакрашенные и заполненные кружки соответствуют антифазной, симметричной и нормальной формам линий СРЭП

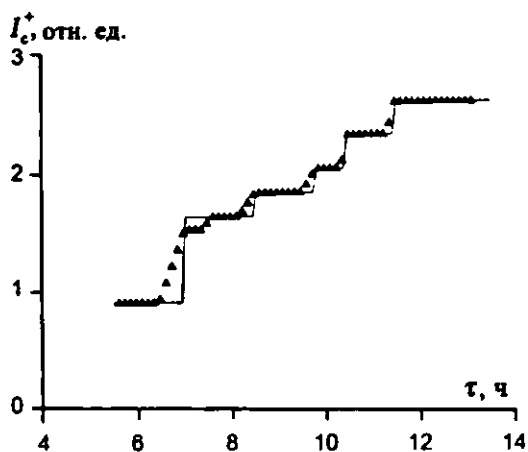


Рис. 4. Экспериментальная (треугольники) и вычисленная (линии) зависимость интенсивности ( $I_c^+$ ) сигнала СРЭП интеркалированных областей пластинки графита с  $l \approx 2\delta_c^2$  от времени  $\tau$  ее выдержки в парах азотной кислоты

Зависимость ступенчатообразных изменений  $I_c^+$  при межстадийных переходах было выполнено нами в рамках известной модели этих переходов [11], но с модифицированными методикой расчета и законом изменения химического потенциала. Анализ изменений  $I_c^+$  при внедрении в графит молекул пентафторида сурьмы был осуществлен в рамках разработанной нами модели «порционного» внедрения интеркалата в графит. В этой модели полагается, что «порционное» внедрение является результатом конкуренции двух процессов: накопления на наружных гранях образца адсорбированных молекул интеркалата до достижения некоторого порогового значения их концентрации, необходимого для начала внедрения, и периодического обеднения этого слоя вследствие внедрения части молекул в графит, длящегося до достижения некоего минимального значения их концентрации на поверхности, ниже которого внедрение также невозможно. Зависимость  $I_c^+(\tau)$ , вычисленная в рамках обеих указанных моделей, имеет ступенчатообразный вид, характерный для соответствующих экспериментальных зависимостей (см., например, рис. 4).

Сигнал  $Mo^{5+}$  в спектре ЭПР продукта взаимодействия  $MoF_5$  с графитом в  $\approx 5 \times 10^5$  раз интенсивней, чем в спектре ЭПР расплава этого же интеркалата при температуре его внедрения в графит ( $T \approx 360$  К). Этот факт указывает, что расплав  $MoF_5$ , как и его твердая фаза [1], состоит в основном из антиферромагнитных группировок  $(MoF_5)_n$ , которые при взаимодействии с графитом распадаются. Присутствие в спектре ЭПР интеркалированных областей графита хорошо разрешенных резонансов на носителях тока и  $Mo^{5+}$  является нехарактерным для насыщенных парамагнетиков и указывает на слабое обменное взаимодействие их спинов и пренебрежимо малое смешивание волновых функций носителей тока и интеркалата.

### СРЭП и физико-химические превращения в интеркалированных соединениях графита

Рассмотрим теперь трансформацию сигнала СРЭП при различных физических и химических превращениях в ИСГ и модели взаимодействий спиновой системы носителей тока с решеткой, изменениями которых они могут быть обусловлены.

Важные результаты были получены нами при изучении изменений интенсивности сигнала СРЭП и плотности состояний на уровне Ферми ( $D(E_F)$ ) в ИСГ семейства  $C_nHNO_3$  ( $n = 2-4$ ) вблизи температур агрегатного и структурного фазовых переходов в подсистеме

При определенных режимах внедрения в графит молекул азотной кислоты и пентафторида сурьмы интенсивность сигнала СРЭП интеркалированных областей пластинки ( $I_c^+$  ( $I = a, c$ ))) изменяется со временем экспозиции ступенчатообразно. Анализ совокупности данных СРЭП, рентгеновской дифракции и бесконтактного измерения электропроводности вдоль слоев графита показал, что в опытах по внедрению в графит первого и второго интеркалата такое изменение интенсивности обусловлено, соответственно, межстадийными переходами в интеркалированных областях и «порционным» внедрением интеркалата в графит при формировании в нем ИСГ определенной стадии.

Численное моделирование последовательности ступенчатообразных изменений  $I_c^+$  при межстадийных переходах было выполнено нами в рамках известной модели этих переходов [11], но с модифицированными методикой расчета и законом изменения химического потенциала. Анализ изменений  $I_c^+$  при внедрении в графит молекул пентафторида сурьмы был осуществлен в рамках разработанной нами модели «порционного» внедрения интеркалата в графит. В этой модели полагается, что «порционное» внедрение является результатом конкуренции двух процессов: накопления на наружных гранях образца адсорбированных молекул интеркалата до достижения некоторого порогового значения их концентрации, необходимого для начала внедрения, и периодического обеднения этого слоя вследствие внедрения части молекул в графит, длящегося до достижения некоего минимального значения их концентрации на поверхности, ниже которого внедрение также невозможно. Зависимость  $I_c^+(\tau)$ , вычисленная в рамках обеих указанных моделей, имеет ступенчатообразный вид, характерный для соответствующих экспериментальных зависимостей (см., например, рис. 4).

интеркалата (рис. 5). Определению второй зависимости по первой предшествовала оценка вклада в температурные изменения интенсивности сигнала СРЭП составляющих, обусловленных температурной зависимостью  $\delta_c^s$  и формой резонансного сигнала. Результаты анализа указывают на скачкообразное увеличение  $D(E_F)$  при кристаллизации подсистемы интеркалата ( $T_c \approx 250$  К [14]), некоторый ее рост при дальнейшем понижении температуры и ступенчатообразное приращение при незавершенном «lock-in» переходе ( $T_{cl} \approx 210$  К [14]). В квазижидкой фазе интеркалата (при  $T > T_c$ )  $D(E_F)$  не зависит от температуры. Выявленные изменения  $D(E_F)$  указывают на появление при кристаллизации периодического кулоновского потенциала соразмерных с углеродной сеткой структурных доменов интеркалата, влияющего на движение носителей тока и трансформирующего поверхность Ферми, и изменение его возмущающего воздействия на  $\pi$ -электронную систему при дальнейшем понижении температуры. Кроме того, обнаруженное расщепление  $C_{1s}$ -линии рентгеновских фотоэлектронов пластинки ИСГ  $C_{10}HNO_3$  при кристаллизации интеркалата указывает, что при этом в приповерхностных слоях углерода формируется неоднородное электронное состояние типа волны зарядовой плотности. Последующее ступенчатообразное увеличение расщепления указанной линии при незавершенном «lock-in» переходе свидетельствует об изменении при этом возмущающего воздействия периодического кулоновского потенциала интеркалата на  $\pi$ -электронную систему.

Во всех изученных ИСГ семейства  $C_nHNO_3$  ( $n = 1-5$ ) при кристаллизации интеркалата ширина сигнала СРЭП ступенчатообразно увеличивается (рис. 5). С учетом доменного строения твердой фазы интеркалата и некоторых особенностей температурной зависимости ширины сигнала СРЭП в этой фазе можно сделать вывод, что среди новых каналов релаксации спинов носителей тока, возникающих при кристаллизации интеркалата, основным является релаксация спинов в областях углеродной сетки, прилегающих к стенкам структурных доменов интеркалата. Выявленные в ИСГ  $C_{10}HNO_3$   $\lambda$ -образные температурные зависимости времени установления равновесного значения пиковой интенсивности и ширины сигнала СРЭП при прохождении температур кристаллизации и плавления интеркалата могут быть обусловлены аналогичными изменениями при этом времени релаксации квазипараметра порядка фазового перехода (между структурно-несоразмерной

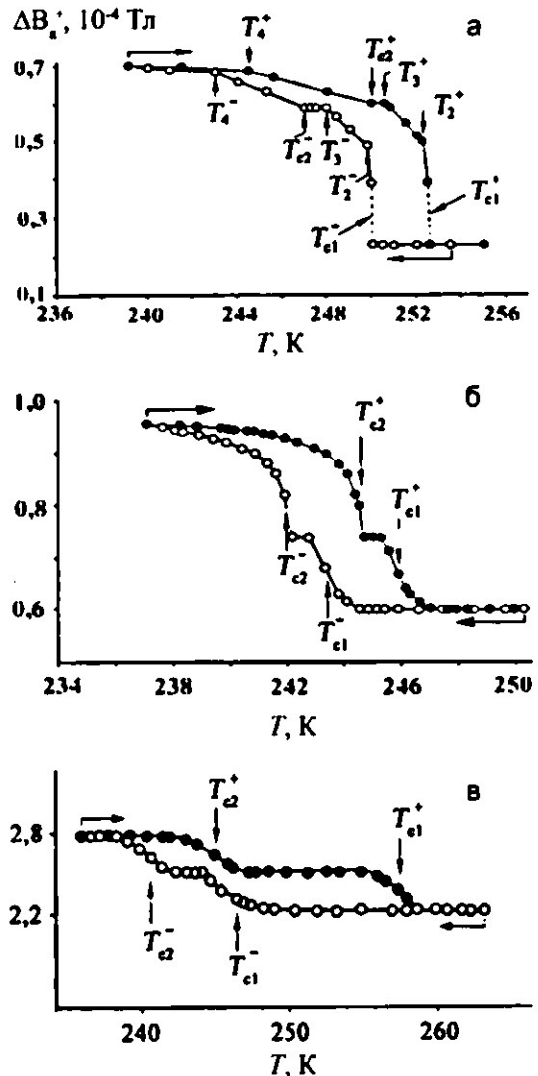


Рис. 5. Зависимость ширины сигнала СРЭП пластинки ИСГ  $C_nHNO_3$  ( $n = 2$  (а), 3 (б), 4 (в)) от температуры (стрелки указывают температуры характеристичных изменений ширины сигнала СРЭП; линии проведены для удобства)

фазой и гипотетической симметричной протофазой, не достигаемой в эксперименте вследствие плавления подсистемы интеркалата) к равновесному значению. Для этого достаточно предположить появление при кристаллизации интеркалата канала релаксации спинов носителей тока в областях углеродной сетки, прилегающих к стенкам трансляционных доменов интеркалата (к «структурным солитонам»).

В структурно-несоразмерной фазе ИСГ  $C_{10}HNO_3$  нами были выявлены последовательности ступенчатых изменений тангенса угла наклона температурной зависимости ширины сигнала СРЭП (рис. 5а). Их примечательной особенностью является то, что при охлаждении и нагревании образца схожие ступенчатые изменения этого параметра совершаются хотя и при разных температурах, но приблизительно при одних и тех же значениях ширины. Ранее нами были найдены аналогичные изменения тангенсов углов наклонов температурных зависимостей параметров линии сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР примесных ионов  $Mn^{2+}$  в структурно-несоразмерных фазах кристаллов семейства  $MgBF_6 \cdot 6H_2O$  (В - Si, Ge, Ti) [2–4]. Причем в кристалле  $MgGeF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$  несмотря на необратимость температурных изменений параметров спектра ЭПР в его несооразмерной фазе (наличие «глобального» температурного гистерезиса) схожие ступенчатые изменения тангенсов углов наклонов температурных зависимостей параметров линии СТС при повышении и понижении температуры также происходят практически при одних и тех же значениях параметров [4]. Наличие у температурной зависимости параметров сигнала спинового резонанса в несооразмерных фазах соединений, различающихся составом и строением, одинаковых особенностей означает, что они обусловлены универсальными свойствами несооразмерных систем. Обнаруженные последовательности ступенчатых изменений тангенсов углов наклонов температурных зависимостей параметров резонансного сигнала можно объяснить в терминах известного в теории модулированных систем явления «чертовой лестницы» [6], т.е. как обусловленных скачкообразными изменениями фазы модуляции решеточных искажений. В рамках этой модели совпадение значений параметров резонансного сигнала при схожих «изломах» температурной зависимости при охлаждении и нагревании образца указывает, что скачкообразные изменения фазы (переход между ступеньками «чертовой лестницы») инициируются изменением амплитуды модуляции и происходят по достижении ею некоторых критических значений.

По данным СРЭП в ИСГ семейства  $C_nHNO_3$  ( $n = 1-5$ ) температуры кристаллизации интеркалата и незавершенного «lock-in» перехода зависят от  $n$ . Причем если  $T_c$  растет вместе с  $n$ , то температура кристаллизации в рядах как с четным, так и с нечетным  $n$  уменьшается при его увеличении, а при переходе от соединения с нечетным  $n$  к последующему соединению с четным индексом стадии несколько увеличивается. Изменение стадии ИСГ сопровождается изменениями одновременно типа упаковки углеродных слоев, прилегающих к слою интеркалата [15], количества дополнительного заряда в этих слоях [12], средних размеров доменов ИСГ [13], а также межслоевых взаимодействий в подсистеме интеркалата [9]. С учетом ожидаемых влияний этих факторов на температуру рассматриваемых фазовых переходов можно объяснить знаки всех выявленных изменений от  $n$ .

Метод СРЭП позволяет оценить также значение межслоевой электропроводности в ИСГ и установить характер ее изменения с температурой. Такого рода исследования были выполнены нами для двух ИСГ семейства  $C_nHNO_3$  ( $n = 2, 3$ ). При данной температуре значение межслоевой электропроводности можно определить по значению параметра асимметрии сигнала СРЭП пластинки ИСГ, у которой ширина меньше удвоенной толщины скин-слоя, определяемой значением межслоевой электропроводности. Было установлено, что в обоих стадиях вне температурных интервалов существования структурно-несоразмерных фаз межслоевая электропроводность при понижении температуры растет, а в несооразмерных фазах 2-й и 3-й стадий она, соответственно, не зависит и существенно меньше зависит от температуры. Выявленные особенности температурных зависимостей межслоевой электропроводности указывают на ее неэлектронное происхождение. Отсюда



с учетом характера эволюции несоизмерной фазы вещества при  $T \rightarrow T_c$  и факта роста при этом межслоевой электропроводности в ИСГ  $C_nHNO_3$  ( $n = 2, 3$ ) можно сделать вывод, что в изученных соединениях она осуществляется посредством переноса свободных носителей заряда по тонким высокопроводящим каналам, шунтирующим примыкающие к интеркалату слои углерода.

В заключение отметим, что изложенные выше результаты применения метода СРЭП к изучению физических и химических превращений в графите и его интеркалированных соединениях служат хорошим подтверждением слов известного специалиста по углеродным материалам проф. А.Р.Уббеллоде (A.R.Ubbelohde), который еще в 1960 г. прозорливо сказал: «Метод ЭПР позволит в будущем получать данные, выходящие далеко за рамки обычных теоретических и экспериментальных представлений о графите и его соединениях» [5, с. 105].

Автор выражает признательность всем сотрудникам лаборатории электронных физических методов исследований Института химии ДВО РАН за помощь в проведении ряда экспериментов и некоторых расчетов, а также коллегам из других лабораторий института за стимулирующие дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Я.В., Опаловский А.А., Халдоянц К.А. Магнитные свойства пентафторида молибдена // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. Т. 2. С. 271-275.
2. Зиятдинов А.М., Курявый В.Г., Давидович Р.Л. Угловая зависимость формы линий ЭПР  $Mn^{2+}$  в несоизмерной фазе кристаллов  $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$  // ФТТ. 1987. Т. 29, № 9. С. 2866-2869.
3. Зиятдинов А.М., Курявый В.Г., Давидович Р.Л. ЭПР несоизмерных фаз и структурных фазовых переходов кристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$  // ФТТ. 1985. Т. 27, № 7. С. 2152-2154.
4. Зиятдинов А.М., Курявый В.Г., Давидович Р.Л. ЭПР сегнетоэластика  $MgGeF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$  с несоизмерной фазой // ФТТ. 1987. Т. 29, № 1. С. 215-218.
5. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения / пер. с англ. под ред. Е.С.Головиной, О.А.Цухановой. М.: Мир, 1965. 256 с.
6. Bak P. Commensurate phases, incommensurate phases and «the devil's staircase» // Repts Progr. Phys. 1982. Vol. 45. P. 587-629.
7. Daumas N.M., Herold A.M. Sur les relations entre la notion de stade et les mecanismes reactionnels dans les composes d'insertion du graphite // C. R. Acad. Sci. C. (Paris). 1969. Vol. 268. P. 373-375.
8. Domany E., Riedel E.K. Phase transitions in two-dimensional systems // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 48. P. 1315-1320.
9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // Adv. Phys. 1981. Vol. 30. P. 139-326.
10. Griswold T.W., Kip A.E., Kittel C. Microwave spin resonance absorption by conduction electrons in metallic sodium // Phys. Rev. 1952. Vol. 88, N 4. P. 951-952.
11. Kirzenow G. Domain model of stage order and disorder in intercalation compounds // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. P. 5376-5386.
12. Kume K., Nomura K., Hiroyama Y. High resolution  $^{13}C$  NMR in GIC and c-axis charge distribution // Synth. Metals. 1985. Vol. 12. P. 307-312.
13. McRae E., Mareche J.F. Stage dependence of the electrical resistivity of graphite intercalation compounds // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. Vol. 18. P. 1627-1640.
14. Samuelsen E.J., Moret R., Fuzellier H. Phase transitions and aging effects of the graphite intercalation compound  $\alpha-C_nHNO_3$  // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. P. 417-427.
15. Shaked H., Pinto H., Melamud M. Low-temperature structure of a  $HNO_3$ -graphite intercalated compound: a neutron-diffraction study // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. P. 838-844.
16. Winter J. Magnetic resonance in metals. Oxford: The Clarendon Press, 1971. 206 p.
17. Ziatdinov A.M., Sviridova A.G., Sereda V.V., Skrylnik P.G. In situ CESR and theoretical studies of graphite intercalation by antimony pentafluoride // Appl. Magn. Reson. 2008. Vol. 35. P. 233-244.
18. Ziatdinov A.M., Kainara V.V. The nature of conduction ESR linewidth temperature dependence in graphite // EPR in 21<sup>st</sup> Century / eds A.Kawamori, J.Yamauchi, H.Ohta. Amsterdam: Elsevier Sci. B.V., 2002. P. 293-297.